

**(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)**

**(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle**
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
20 juin 2002 (20.06.2002)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 02/48065 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ : C03C 17/36

(74) Mandataires : RENOUS CHAN, Véronique etc.; Saint-Gobain Recherche, 39, quai Lucien Lefranc, F-93300 Aubervilliers (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR01/03955

(22) Date de dépôt international :

12 décembre 2001 (12.12.2001)

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

00/16404 15 décembre 2000 (15.12.2000) FR

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : COUSTET, Valérie [FR/FR]; 12, rue Voltaire, F-95160 Montmorency (FR). NADAUD, Nicolas [FR/FR]; 63, avenue Pasteur, F-94250 Gentilly (FR). BARRIERES, Frédéric [FR/FR]; 190A, rue des Landes, F-78400 Chatou (FR). BROCHOT, Jean-Pierre [FR/FR]; 5, rue du Général de Maud'Huy, F-75014 Paris (FR).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: GLAZING PROVIDED WITH A STACK OF THIN LAYERS FOR SOLAR PROTECTION AND/OR HEAT INSULATION

A1 **(54) Titre :** VITRAGE MINI D'UN EMPILEMENT DE COUCHES MINCES POUR LA PROTECTION SOLAIRE ET/OU L'ISOLATION THERMIQUE

(57) Abstract: The invention concerns a glazing comprising at least a transparent substrate provided with a stack of thin layers including alternately n functional layer(s) with infrared and/or solar radiation reflection properties and n+1 coats consisting of one or several layers of dielectric material such that each functional layer is arranged between two coats. At least a visible-light absorbent coat is inserted between two dielectric material layers of at least one of said coats.

WO 02/48065 A1 **(57) Abrégé :** L'invention a pour objet un vitrage comprenant au moins un substrat transparent muni d'un empilement de couches minces comportant une alternance de n couche(s) fonctionnelle(s) à propriétés de réflexion dans l'infrarouge et/ou dans le rayonnement solaire et de n+1 revêtements composés d'une ou plusieurs couches en matériau diélectrique, de manière à ce que chaque couche fonctionnelle soit disposée entre deux revêtements. Au moins une couche absorbante dans le visible est insérée entre deux couches de matériau diélectrique d'au moins un desdits revêtements.

VITRAGE MINI D'UN EMPILEMENT DE COUCHES MINCES POUR LA PROTECTION SOLAIRE
ET/OU L'ISOLATION THERMIQUE

5

L'invention concerne les substrats transparents, notamment en matériau rigide minéral comme le verre (ou organique comme un substrat en polymère, figide ou flexible), lesdits substrats étant revêtus d'un empilement de couches minces comprenant au moins une couche à comportement de type métallique 10 pouvant agir sur le rayonnement solaire et/ou le rayonnement infrarouge de grande longueur d'onde.

L'invention concerne plus particulièrement l'utilisation de tels substrats pour fabriquer des vitrages d'isolation thermique et/ou de protection solaire. Ces vitrages sont destinés aussi bien à équiper le bâtiments que les véhicules, en 15 vue notamment de diminuer l'effort de climatisation et/ou de réduire une surchauffe excessive entraînée par l'importance toujours croissante des surfaces vitrées dans les habitacles.

Un type d'empilement de couches connu pour conférer aux substrats de telles propriétés est constitué d'au moins une couche métallique, comme une 20 couche d'argent, qui se trouve disposée entre deux revêtements en matériau diélectrique du type oxyde métallique. Cet empilement est généralement obtenu par une succession de dépôts effectués par une technique utilisant le vide comme la pulvérisation cathodique éventuellement assistée par champ magnétique. Peuvent aussi être prévues deux couches métalliques très fines de 25 part et d'autre de la couche d'argent, la couche sous-jacente en tant que couche d'accrochage, de nucléation, et la surcouche en tant que couche de protection ou "sacrificielle" afin d'éviter l'altération de l'argent si la couche d'oxyde qui la surmonte est déposée par pulvérisation cathodique en présence d'oxygène.

30 Il est ainsi connu des brevets européens EP-0 611 213, EP-0 678 484 et EP-0 638 528 des empilements de ce type, à une ou deux couches à base d'argent.

Il est également connu du brevet EP-0 847 965 un empilement à deux couches d'argent conçu de façon à pouvoir subir un traitement thermique du

type bombage ou trempe sans évolution optique importante, grâce à l'utilisation de couches barrière à oxygène du type nitrule de silicium et de couches venant stabiliser les couches d'argent.

Il est enfin connu du brevet EP-0 844 219 un empilement à deux couches 5 d'argent d'épaisseurs très différentes, permettant d'obtenir des vitrages de facteur solaire abaissé à 32% au moins (le facteur solaire FS est le rapport entre l'énergie totale entrant dans le local à travers le vitrage considéré et l'énergie solaire incidente).

De façon générale, mais plus particulièrement dans le domaine des double 10 vitrages pour l'habitat, il est intéressant de pouvoir régler dans une certaine gamme le niveau de transmission lumineuse du vitrage, sans pour autant avoir à reconfigurer complètement l'empilement de couches minces à chaque fois.

Des solutions ont déjà été proposées pour répondre à cet objectif : le brevet FR-2 751 666 propose d'insérer entre le verre et la première couche en 15 diélectrique une couche absorbante à base d'oxyde de fer. Le brevet FR-2 708 262 propose d'insérer une couche absorbante du type nitrule de titane en contact avec et au dessus de la couche d'argent. Ces solutions présentent cependant un inconvénient dans un cas comme dans l'autre, au cas où l'empilement de couches minces subit un traitement thermique du type recuit, 20 bombardage ou trempe : la couche absorbante va fortement évoluer optiquement et/ou faire évoluer optiquement l'empilement de couches dans son ensemble.

En effet, si elle se trouve au contact du verre, ou de l'argent, sous l'effet de la chaleur, elle va avoir tendance à s'oxyder, à se détériorer ou à détériorer 25 les couches adjacentes de façon plus ou moins contrôlable. Ainsi, si la couche absorbante est au contact direct avec la couche d'argent, elle tend à la déstabiliser en s'oxydant. Si elle est en contact avec le verre, la couche va se modifier par diffusion des ions alcalins provenant du verre.

L'invention a alors pour but de régler le niveau de transmission lumineuse de vitrages munis des empilements de couches minces décrits plus haut, sans 30 l'inconvénient précité, à savoir sans créer une forte évolution optique des empilements en cas de traitement thermique.

Accessoirement, l'invention a aussi pour but de régler le niveau de transmission lumineuse et/ou la sélectivité du vitrage sans pour autant augmenter trop significativement le niveau de réflexion lumineuse extérieure,

de préférence en cantonnant cette réflexion lumineuse à une valeur inférieure à 20%.

Accessoirement, l'invention a aussi pour but que ce contrôle du niveau de transmission lumineuse s'obtienne de façon relativement simple et soit souple

5 de mise en œuvre à l'échelle industrielle.

L'invention a tout d'abord pour objet un vitrage comprenant au moins un substrat transparent muni d'un empilement de couches minces comptant une alternance de n couche(s) fonctionnelle(s) à propriétés de réflexion dans l'infrarouge et/ou le rayonnement solaire et de $n + 1$ revêtements composés 10 d'une ou plusieurs couches en matériau diélectrique, de manière à ce que chaque couche fonctionnelle soit disposée entre deux revêtements. En outre, au moins une couche absorbante dans le visible est insérée entre deux couches de matériau diélectrique d'au moins un desdits revêtements. Dans cette configuration, la couche absorbante n'est ni en contact direct avec le verre (ce 15 qui limite les problèmes de diffusion d'oxygène et d'alcalin sous l'effet de la chaleur), ni en contact direct avec l'argent (ce qui limite les problèmes de détérioration de la couche d'argent induite par l'oxydation de la couche absorbante à son contact, également sous l'effet de la chaleur).

Selon une première variante, l'empilement comporte une seule couche 20 fonctionnelle disposée entre deux revêtements (cas où $n = 1$).

Selon une seconde variante, l'empilement comporte deux couches fonctionnelles alternées avec trois revêtements (cas où $n = 2$).

Avantageusement la ou les couches fonctionnelles sont à base d'argent ou en alliage métallique contenant de l'argent.

25 La couche absorbante (ou les couches absorbantes, l'invention n'étant pas limitée à l'insertion d'une unique couche absorbante) peut être choisie en différents matériaux : il peut s'agir d'un métal ou d'un alliage métallique du type Ti, Nb, Zr ou NiCr. Il peut aussi s'agir d'un oxyde métallique, comme l'oxyde de chrome, l'oxyde de fer ou un oxyde sous-stoéchiométrique de titane 30 ou de zinc. Il peut enfin s'agir d'un nitrate métallique, comme le nitrate de titane, de niobium, de zirconium, de chrome ou de NiCr.

De préférence, l'épaisseur de la couche absorbante dans le visible selon l'invention est cantonnée à de faibles valeurs : son épaisseur est avantageusement inférieure ou égale à 7 nm, et même plutôt inférieure à 5 ou

3 nm. Usuellement, on choisit une épaisseur comprise entre 1 et 3 nm : la première caractéristique de la couche absorbante, mentionnée plus haut, est son absence de contact direct avec le verre ou avec la couche d'argent. Sa seconde caractéristique est sa minceur : très fine, elle ne sert pas à abaisser 5 massivement la transmission, mais plutôt à l'ajuster précisément de quelques pour cents.

Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, la couche absorbante dans le visible se trouve entre deux couches de diélectriques dont l'une au moins est à base d'un nitrate de silicium et/ou d'aluminium.

10 Dans une première variante, elle se trouve entre deux couches de l'un de ces nitrures. Il s'agit en effet là de la configuration optimale pour " encapsuler " au mieux la couche absorbante, pour l'isoler des interactions avec des espèces risquant de l'oxyder ou de la dégrader (oxygène de l'air ou du verre, ou de la couche d'oxyde adjacente, espèces diffusant de la couche d'argent sous l'effet 15 de la chaleur...). En effet, les nitrures de silicium et/ou d'aluminium sont connus pour leur grande inertie chimique, même à haute température. Non seulement ils jouent leur rôle habituel de diélectrique à fonction optique et à fonction de protection des couches d'argent (avec un indice de réfraction de l'ordre de 2), mais en plus ils vont jouer vis-à-vis de la couche absorbante dans le visible le 20 rôle de couches-écran.

Dans cette configuration, un traitement thermique du type recuit, 25 bombage ou trempe ne va pas (ou très peu) affecter la couche absorbante, les couches de nitrate faisant barrière à l'oxygène et l'empêchant de s'oxyder. En conséquence, il ne va pas y avoir de variation de transmission lumineuse de l'empilement dans son ensemble plus sensible que celle que l'on observe pour l'empilement en l'absence de couche absorbante (par exemple une modification d'au plus 3%).

Dans une seconde variante, la couche absorbante dans le visible est 30 disposée dans le revêtement entre une couche à base d'oxyde(s) métallique(s) (ou d'oxyde de silicium) et une couche de nitrate d'aluminium et/ou de silicium. La configuration préférée consiste à ce que la couche d'oxyde se trouve sous la couche absorbante, et la couche de nitrate au-dessus. Selon cette variante, il y a contact direct entre la couche absorbante et la couche d'oxyde. En conséquence, en cas de traitement thermique, il se peut que la couche

absorbante subisse une oxydation, mais d'une part elle est limitée (surtout quand elle est surmontée d'un nitrage l'isolant de l'oxygène de l'atmosphère), d'autre part, cette oxydation peut s'avérer bénéfique, en ce sens que la couche absorbante vient « piéger » l'oxygène, et préserver ainsi les autres couches de l'empilement de l'oxydation. On observe alors généralement une variation de transmission lumineuse de l'empilement un peu supérieure que dans le cas de la première variante, qui peut aller jusqu'à 4 à 5% par exemple.

Au moins un des revêtements de l'empilement selon l'invention comprend au moins une couche d'oxyde choisi parmi l'un au moins des oxydes suivants : oxyde de zinc, oxyde d'étain, oxyde de titane, oxyde de silicium, oxyde de tantale, oxyde de niobium, oxyde de zirconium. Comme cela est exposé dans le brevet EP-0 847 965 précité, il est en effet intéressant que les revêtements comprennent à la fois des couches d'oxyde métallique et des couches de nitrage de silicium ou d'aluminium.

Ainsi, sous au moins une des couches fonctionnelles, il est avantageux d'avoir une couche à base d'oxyde de zinc, qui tend à faciliter l'adhésion et la cristallisation de la couche fonctionnelle à base d'argent et à augmenter ainsi sa qualité et sa stabilité à haute température.

Il est également avantageux que la ou au moins une des couches fonctionnelles soit en dessous d'une couche à base d'oxyde de zinc, pour en augmenter l'adhésion.

Pour assurer que l'empilement puisse subir sans évolution optique trop significative des traitements thermiques du type recuit, trempe ou bombage, il est préférable que chacun des revêtements comprenne au moins une couche en nitrage de silicium et/ou d'aluminium.

Optionnellement, une fine couche de métal ou d'oxyde métallique sous-stoechiométrique (éventuellement nitragée) peut être insérée entre chaque couche fonctionnelle et le revêtement disposé au dessus d'elle et/ou le revêtement disposé en dessous d'elle. Il peut s'agir de couches en titane, niobium, alliage nickel-chrome, qui sont éventuellement partiellement oxydées pendant le dépôt de l'empilement (quand la couche suivante est déposée par pulvérisation cathodique réactive en présence d'oxygène). On les désigne usuellement sous le nom de couches d'accrochage (pour la couche en dessous) ou de couche sacrificielle ou de couche "blocker" (pour la couche en dessus).

Selon une variante préférée, l'empilement comprend deux couches fonctionnelles à base d'argent avec trois revêtements, et la couche absorbante dans le visible se trouve insérée dans le revêtement dit "intermédiaire", c'est-à-dire celui disposé entre les deux couches fonctionnelles. Il est apparu 5 que c'est dans cette configuration que la couche absorbante paraît la plus stabilisée/isolée, et que l'aspect en réflexion extérieure du vitrage est le meilleur. Un exemple d'empilement selon l'invention est le suivant :

Substrat transparent/Si₃N₄/ZnO/Ag/ZnO/Si₃N₄/TiN ou NbN/Ni₃N₄/ZnO/Ag/ZnO/Si₃N₄ avec éventuellement de fines couches de métal (eventuellement oxydé 10 partiellement) du type titane sur une des faces au moins des couches d'argent.

L'invention concerne tous les vitrages munis de ces empilements ; les vitrages feuilletés (où l'empilement est déposé sur un des substrats rigides ou sur un substrat flexible du type polyéthylènetréphtalate PET que l'on vient assembler avec les deux substrats rigides par des feuilles thermoplastiques), les 15 vitrages feuilletés dits asymétriques, les vitrages multiples du type double-vitrage avec de préférence l'empilement en face 2 ou en face 3 du vitrage (en numérotant les faces des substrats, de façon conventionnelle, de la face la plus extérieure à la face intérieure du vitrage une fois monté dans un local). L'invention concerne plus particulièrement les double-vitrages qui présentent : 20 ↳ des transmissions lumineuses T_L d'au plus 75%, notamment d'au plus 70% ou 65%, notamment d'au moins 40%, ou comprises entre 55 et 65% ou entre 45 et 55%, notamment aux environs de 50% et 60%,
↳ et/ou une réflexion lumineuse extérieure R_L inférieure ou égale à 20%, notamment d'au plus 17%,
25 ↳ et/ou des valeurs de a* et de b* en réflexion lumineuse extérieure inférieures ou égales à 1, de préférence négatives (même après avoir subi des traitements thermiques du type trempe), plus particulièrement dans le cas d'empilements à deux couches d'argent.

Le point-clé de l'invention est donc que la couche absorbante dans le 30 visible insérée d'une façon particulière dans des empilements conventionnels permet d'en régler la transmission lumineuse sans évoluer optiquement en cas de traitement thermique et/ou sans perturbation de l'aspect en réflexion du substrat.

Avantageusement, la(les) couche(s) absorbante(s) selon l'invention a (ont)

une absorption lumineuse intrinsèque d'au moins 3%, notamment comprise entre 4 et 15% ou entre 6 et 12% (chacune ou l'ensemble desdites couches absorbantes si l'invention en utilise plusieurs).

L'invention sera décrite plus en détails à l'aide des exemples suivants.

5 Dans tous les exemples, les empilements sont déposés sur un substrat en verre clair silico-sodo-calcique de 6 mm. Le substrat est ensuite monté en double-vitrage avec un second substrat de verre identique, de façon à ce que l'empilement soit en face 2 et à ce que la lame de gaz intercalaire entre les 2 verres soit en argon et de 12 mm d'épaisseur. Ces vitrages sont essentiellement
10 destinés à l'habitation, en tant que vitrages d'isolation thermique/de contrôle solaire).

Dans tous les exemples, on fait un premier montage en double-vitrage avec le verre muni de couches non trempées, puis un second montage où le verre une fois muni de l'empilement de couches a subi une trempe dans les
15 conditions usuelles dans le domaine (comprenant un chauffage du verre à 640 °C pendant plusieurs minutes).

Toutes les couches des empilements sont déposées par pulvérisation cathodique assistée par champ magnétique : (des couches d'oxyde par pulvérisation cathodique réactive en présence d'oxygène de cibles métalliques
20 ou de cibles céramiques éventuellement sous-stoechiométrique, les couches de nitrule par pulvérisation cathodique réactive en présence d'azote).

Exemple comparatif 1

L'empilement de couches est le suivant : (le tableau ci-dessous indique les épaisseurs des couches en nanomètres)

	Ex. comparatif 1
Verre	nm
Si ₃ N ₄	31
ZnO	10
Ag	9,5
Ti	0,8
ZnO	10
Si ₃ N ₄	64
ZnO	10
Ag	17,5
Ti	0,8
ZnO	10
Si ₃ N ₄	21,5

Il est comparatif, puisqu'il n'a pas de couche absorbante dans le visible entre deux couches de diélectrique. Les deux couches de titane au-dessus des couches d'argent sont très fines et vont s'oxyder (au moins partiellement) 5 pendant le dépôt de la couche suivante en ZnO (tout comme dans les exemples suivants).

Exemples 2 et 3 selon l'invention

Les exemples reprennent l'empilement de l'exemple 1, en ajoutant une couche de nitrure de titane "au milieu" de la couche de Si₃N₄ du revêtement 10 diélectrique se trouvant entre les deux couches d'argent. Il s'agit de la première variante de l'invention, où la couche absorbante est protégée de l'oxydation par les deux couches qui l'entourent.

Le tableau ci-dessous regroupe les épaisseurs en nm de chacune des couches.

	Exemple 2	Exemple 3
Verre	-	-
Si ₃ N ₄	31	31
ZnO	10	10
Ag	9,5	9,5
Ti	0,8	0,8

9		
ZnO	10	10
Si ₃ N ₄	32	32
TiN	0,7	1,4
Si ₃ N ₄	32	32
ZnO	10	10
Ag	17,5	17,5
Ti	0,8	0,8
ZnO	10	10
Si ₃ N ₄	21,5	21,5

Le tableau ci-dessous récapitule pour chacun des exemples 1 à 3 les données suivantes :

- la transmission T_L en % selon l'illuminant D65 ;
- la longueur d'onde dominante λ_D en transmission, en nm ;
- 5 → la valeur de réflexion lumineuse extérieure R_{lex} en % ;
- la valeur de a^* et b^* en réflexion lumineuse selon le système de calorimétrie (L, a^* , b^*) ;
- le facteur solaire FS, selon une norme DIN

Ces valeurs sont données pour le double-vitrage sans trempe du verre à 10 couches ("sans trempe") et pour le double-vitrage avec le verre à couches trempées ("avec trempe").

Exemples	T_L	λ_D	R_{lex}	a^*	b^*	FS
<u>Exemple 1 comparatif</u>						
sans trempe	63,4	516	17,1	-4,4	-3,5	34
avec trempe	65,3	508	21,1	-3,8	-4,7	34
<u>Exemple 2</u>						
sans trempe	60,2	496	16,4	-3,9	0,7	33
avec trempe	62,3	493	17,4	-0,6	-2,5	33
<u>Exemple 3</u>						
sans trempe	57,6	501	13,4	-4,6	-5,0	31
avec trempe	59,5	497	14,5	-2,7	-7,8	31

De ces données peuvent être tirées les conclusions suivantes :

- Avec la couche additionnelle de TiN selon l'invention, on peut abaisser de façon contrôlée la T_L de 2 à 7 ou 8%, en ajustant en conséquence son épaisseur,

10

tout en conservant un niveau de réflexion extérieure modéré, nettement inférieur à 20% (on pourrait obtenir la même diminution de T_L en épaisissant les couches d'argent, mais au détriment de la réflexion lumineuse extérieure, qui augmente alors significativement).

5 ➤ Cet ajustement peut se faire avec une couche très mince : moins de 2 nm de TiN, donc sans ralentir significativement le temps de cycle de production de l'empilement, sans en augmenter significativement le coût ni la complexité.

➤ L'ajout de cette couche absorbante a aussi comme conséquence directe un gain d'au moins 1 à 3 points de FS.

10 ➤ Même sans trempe, la couche absorbante selon l'invention a un effet bénéfique sur la réflexion extérieure, en l'abaissant d'au moins 1 à 4% (à niveaux de T_L comparables), et elle permet de conserver des valeurs de a^* et b^* négatifs (c'est-à-dire une couleur résiduelle en réflexion dans les bleu-verts, qui est la teinte la plus recherchée actuellement).

15 ➤ Tous ces avantages sont conservés même quand l'empilement subit une trempe : bien sûr, il y a de légères variations de T_L ou de R_L , mais la réflexion lumineuse reste bien en dessous de 20% (contrairement à l'exemple comparatif où elle augmente de près de 4% et franchit le seuil de 20%). C'est une preuve que la couche de TiN est stable, n'a pas (peu) évolué optiquement grâce à son 20 « encapsulation » entre deux nitrures.

A noter aussi qu'il peut être préférable que les deux couches de nitrure qui entourent la couche de TiN ne soient pas de même épaisseur, la plus éloignée du substrat pouvant être plus épaisse de par exemple un tiers (d'environ 20, 30 ou 40%) par rapport à l'autre (ou réciproquement).

25 A noter par ailleurs que l'on peut remplacer la couche de TiN par une couche de NbN ou par une couche de métal du type Ti, Nb ou Zr.

A noter enfin la forte dissymétrie dans les épaisseurs des deux couches d'argent, qui suit notamment l'enseignement du brevet EP-0 844 219 précité.

Exemples 4, 5 et 5 bis

30 Ces exemples sont proches de l'exemple 3, avec des couches de TiN (exemple 4) et de NbN (exemple 5) en tant que couches absorbantes. Ils sont toujours conformes à la première variante de l'invention.

Le tableau ci-dessous regroupe les épaisseurs en nm de chacune des couches de l'empilement :

11

	Exemple 4	Exemple 5	Exemple 5 bis
Verre	-	-	-
Si ₃ N ₄	31	31	29
ZnO	10	10	10
Ag	8,5	8,5	8,5
Ti	0,8	0,8	0,8
ZnO	10	10	10
Si ₃ N ₄	31	31	30
Couche absorbante	NbN : 1,4	TiN : 1,4	TiN : 2
Si ₃ N ₄	31	31	30
ZnO	10	10	10
Ag	17,0	17,0	20,2
Ti	0,8	0,8	0,8
ZnO	10	10	10
Si ₃ N ₄	23	23	20

A noter que les exemples 2 à 5bis selon l'invention présentent après trempe une bonne qualité optique, sans apparition de piqûres de corrosion ou de petits défauts de mouillage notamment.

Le tableau ci-dessous récapitule pour ces trois exemples les mêmes 5 données photométriques que pour les exemples précédents 1 à 3, avec les mêmes conventions, et en plus :

- la pureté en transmission pe en pourcentage,
- la valeur de ΔE en réflexion, sans unité, qui, dans le système de colorimétrie (L, a*, b*) est calculée selon la formule $[(a^*f - a^*i)^2 + (b^*f - b^*i)^2 + (L^*f - L^*i)^2]^{1/2}$
- 10 avec a*i, b*i et L*i les valeurs avant trempe, et a*f, b*f et L*f les valeurs après trempe.

Exemples	T _L	λ _D	pe	R _{ext}	a*	b*	ΔE	FS
<u>Exemple 4</u>								
avant trempe	58,5	537	3,4	14,2	-1,0	-7,8	-	32
après trempe	59,6	521	2,2	15,7	-2,7	-9,0	2,9	33
<u>Exemple 5</u>								
avant trempe	58,6	542	4,6	14,4	-0,7	-9,0	-	32

									12
après trempe	60,4	531	2,8	16,0	-2,1	-10,1	2,7	33	
Exemple 5bis									
avant trempe	49,4	500	6,4	16,2	-1,9	-5,3	-	26	
après trempe	50,6	494	2,8	17,9	-1,6	-6,2	-	26	

On remarque que l'augmentation de transmission lumineuse après trempe est très limitée : environ 1,5% avec la couche de NbN, environ 2 ou 1,2% avec une couche de TiN suivant son épaisseur. Là-encore, la couleur en réflexion extérieure évolue peu après trempe : les valeurs de a^* et b^* restent négatives, 5 avec une diminution de la valeur de a^* d'environ -2 et une variation de la valeur de b^* de ± 1 . L'exemple 5bis est particulièrement bon à sur ce point, avec une valeur de a^* qui n'évolue que de +0,3 et une valeur de b^* qui n'évolue que de -0,9.

Exemple 6

10 Cet exemple est conforme à la seconde variante de l'invention : la couche absorbante se trouve dans le revêtement diélectrique supérieur (au-dessus de la seconde couche d'argent), entre une couche d'oxyde et une couche de nitrure.

Le tableau ci-dessous regroupe les épaisseurs en nm de chacune des couches de l'empilement :

Ex. 6	
Verre	nm
Si ₃ N ₄	31
ZnO	10
Ag	8,5
Ti	0,8
ZnO	10
Si ₃ N ₄	62
ZnO	10
Ag	17,0
Ti	0,8
ZnO	10
TiN	1,4
Si ₃ N ₄	23

15 On a monté le verre comme précédemment en double vitrage, sans puis

après trempe. L'évolution optique après trempe est la suivante :

- ↪ $\Delta T_L = T_L$ après trempe - T_L avant trempe = +2,4%,
- ↪ Δb^* en réflexion extérieure = b^* après trempe - b^* avant trempe = 2,
- ↪ $R_{L\text{ EXT}}$ après trempe = 16,5%,
- 5 ↪ rapport T_L/FS = environ 62-63/33.

Il n'y a pas de piqûre de corrosion, même si les paramètres de dépôt en sont pas parfaitement ajustés, et les défauts de démouillage sont très petits et très peu nombreux.

Plusieurs configurations où la couche absorbante se trouve entre une 10 couche d'oxyde et une couche de nitrule ont été testées en évaluant la qualité optique des empilements après trempe. Ce sont les variantes de l'exemple 6 détaillées ci-dessous (les épaisseurs de toutes les couches sauf celle de la couche absorbante sont les mêmes que celles selon l'exemple 6):

Exemple 6.1

15 Substrat/Si₃N₄/ZnO/Ag/Ti/ZnO/ TiN(1 à 3 nm)/Si₃N₄/ZnO/Ag/Ti/ZnO/Si₃N₄

Exemple 6.2

Substrat/Si₃N₄/ZnO/Ag/Ti/ZnO/Si₃N₄/TiN (1 à 3 nm)/ZnO/Ag/Ti/ZnO/Si₃N₄

Exemple 6.3

Substrat/Si₃N₄/ZnO/Ag/Ti/ZnO/Si₃N₄/ZnO/Ag/Ti/ZnO/TiN (1 à 3 nm)/Si₃N₄

20 Exemple 6.4

Substrat/Si₃N₄/ZnO/Ag/Ti/ZnO/TiN(1 à 2 nm)/Si₃N₄/ZnO/Ag/Ti/ZnO/TiN (1 à 2nm)/Si₃N₄

Cet exemple utilise donc deux couches absorbantes.

La qualité optique après trempe de ces verres a été évaluée par la densité des défauts de moins de 2 micromètres et par la densité des défauts d'au moins 25 2 micromètres. Les configurations les plus favorables sont celles de l'exemple 6.3 et celles de l'exemple 6.4 :

↪ pour l'exemple 6.3, avec 2 nm et 3 nm de couche absorbante, il n'y a aucun défaut de plus ou de moins de 2 microns.

↪ pour l'exemple 6.4, il y a des défauts peu nombreux quand les deux couches 30 absorbantes ont chacune une épaisseur de 1 nm, et aucun défaut si la première en partant du substrat a une épaisseur de 1 nm et la seconde une épaisseur de 2 nm. (la configuration selon l'exemple 6.3 peut être considérée comme meilleure que celle de l'exemple 6.4, puisque l'on évite tout défaut avec 2 nm dans un cas, et 2+1 nm au moins dans l'autre cas).

14

- pour l'exemple 6.2, la configuration optimale est observée avec 3 nm de couche absorbante (peu de défauts)
- pour l'exemple 6.1, la configuration optimale est observée avec 3 nm de couche absorbante également (aucun défaut de moins de 2 micromètres, peu de

5 défauts d'au moins 2 micromètres)

- par comparaison, si on reproduit l'exemple 6.1 en omettant la couche absorbante, on a après trempe une forte densité à la fois de défauts de moins de 2 micromètres et de défauts d'au moins 2 micromètres, densité rédhibitoire pour un produit commercial.

10 On voit donc que deux paramètres sont à prendre en compte pour assurer une bonne qualité optique après trempe des empilements selon l'invention : la place de la ou des couches absorbantes dans l'empilement (de préférence "dans" le diélectrique le plus extérieur ou dans le diélectrique intermédiaire des empilements à deux couches d'argent), et sa ou leurs épaisseurs (variable suivant

15 les configurations, mais de préférence d'au moins 1,5 ou 2 nm, et même plutôt aux environs de 3 nm quand la couche absorbante est "dans" le diélectrique intermédiaire).

On voit aussi que la présence de la couche absorbante améliore le comportement aux traitements thermiques de l'empilement dans son ensemble.

20 **Exemple 7 comparatif**

Cet exemple est donné à titre de comparaison, dans la mesure où cette fois la couche absorbante est au contact direct du verre :

	Ex. comparatif.
	7
Verre	nm
TiN	1,4
Si ₃ N ₄	31
ZnO	10
Ag	8,5
Ti	0,8
ZnO	10
Si ₃ N ₄	62
ZnO	10
Ag	17,8
Ti	0,8
ZnO	10

Si ₃ N ₄	23
--------------------------------	----

On monte toujours de la même façon le verre en double-vitrage, sans puis après trempe : $\Delta T_L = +4\%$, Δb^* en réflexion extérieure = -2 à -3, qualité optique très mauvaise : énormément de piqûres de corrosion.

Cet exemple démontre que placer la couche directement au contact du verre a un impact désastreux sur la qualité optique du verre après trempe, avec une augmentation de T_L significative.

En conclusion, l'insertion d'une couche absorbante dans le visible (et au-delà) entre des diélectriques de type nitrule et/ou oxyde permet un contrôle fin de la transmission lumineuse, un gain de FS, sans les perturbations optiques qu'on aurait pu craindre, tout particulièrement en réflexion extérieure et tout particulièrement quand les couches subissent un traitement thermique : évolution optique globale de l'empilement limitée en cas de trempe (moins de +/-3% ou même +/-2% en T_L), maintien d'un niveau de réflexion extérieure modérée et d'une colorimétrie satisfaisante en réflexion extérieure, qualité optique après trempe satisfaisante.

Les vitrages comportant un substrat muni de l'empilement selon l'invention peuvent aussi comprendre une ou plusieurs autres fonctionnalités : ils peuvent comporter, par exemple, un revêtement anti-salissures à base de TiO₂ photocatalytique, un revêtement hydrophobe à base de polymère fluoré, un revêtement hydrophile à base de SiO₂ ou SiOC, un ou plusieurs revêtements antireflets. Ces revêtements sont de préférence disposés sur une au moins des faces extérieures des vitrages (les faces tournées vers l'extérieur, par opposition aux faces tournées vers la feuille thermoplastique intérieure dans le cas d'un feuilletté ou aux faces tournées vers la lame d'air, de gaz ou de vide dans le cas d'un vitrage isolant).

L'empilement selon l'invention peut aussi être chauffant, avec l'alimentation électrique et la connectique appropriée.

16
REVENDICATIONS

1. Vitrage comprenant au moins un substrat transparent muni d'un empilement de couches minces comportant une alternance de n couche(s) fonctionnelle(s) à propriétés de réflexion dans l'infrarouge et/ou dans le 5 rayonnement solaire et de n+1 revêtements composés d'une ou plusieurs couches en matériau diélectrique, de manière à ce que chaque couche fonctionnelle soit disposée entre deux revêtements, *caractérisé en ce qu'au moins une couche absorbante dans le visible est insérée entre deux couches de matériau diélectrique d'au moins un desdits revêtements.*
- 10 2. Vitrage selon la revendication 1, *caractérisé en ce que* l'empilement comporte une seule couche fonctionnelle disposée entre deux revêtements.
3. Vitrage selon la revendication 1, *caractérisé en ce que* l'empilement comprend deux couches fonctionnelles alternées avec trois revêtements.
- 15 4. Vitrage selon l'une des revendications précédentes, *caractérisé en ce que* la (les) couche(s) fonctionnelle(s) est(sont) en argent ou en alliage métallique contenant de l'argent.
- 20 5. Vitrage selon l'une des revendications précédentes, *caractérisé en ce que* la(les) couche(s) absorbante(s) dans le visible est (sont) choisie(s) à base d'un métal ou d'un alliage métallique comme Ti, Nb, Zr ou NiCr, à base d'un oxyde métallique comme l'oxyde de chrome, l'oxyde de fer ou un oxyde sous-stoechiométrique de titane ou de zinc, ou à base d'un nitrule métallique comme le nitrule de titane, de niobium, de zirconium, de chrome ou de NiCr.
- 25 6. Vitrage selon l'une des revendications précédentes, *caractérisé en ce que* l'épaisseur de la (chacune des) couche(s) absorbante(s) dans le visible est inférieure ou égale à 7 nm, notamment inférieure ou égale à 5 nm ou à 3 nm, de préférence comprise entre 1 et 2 nm.
- 30 7. Vitrage selon l'une des revendications précédentes, *caractérisé en ce qu'une au moins des deux couches entre lesquelles est(sont) insérée(s) la les) couche(s) absorbante(s) dans le visible est en un matériau diélectrique à base d'un nitrule d'aluminium et/ou de silicium.*
8. Vitrage selon la revendication 7, *caractérisé en ce que* la (les) couche(s) absorbante(s) dans le visible est (sont) insérée(s) entre deux couches à base de nitrule d'aluminium et/ou de silicium.
9. Vitrage selon la revendication 7, *caractérisé en ce que* la(les)

couche(s) absorbante(s) dans le visible est (sont) déposée(s) entre une couche d'oxyde(s) métallique(s) et une couche à base de nitre de silicium et/ou d'aluminium.

10. Vitrage selon l'une des revendications précédentes, *caractérisé en ce qu'au moins un des revêtements comprend une couche d'oxyde choisi parmi l'oxyde de zinc, d'étain, de titane, de silicium, de tantal, de niobium, de zirconium, ou un mélange d'au moins deux d'entre eux.*

11. Vitrage selon l'une des revendications précédentes *caractérisé en ce que la ou chacune des couche(s) fonctionnelle(s) est au dessus d'un revêtement dont la dernière couche est à base d'oxyde de zinc.*

12. Vitrage selon l'une des revendications précédentes, *caractérisé en ce que la ou chacune des couche(s) fonctionnelle(s) est en dessous d'un revêtement donc la première couche est à base d'oxyde zinc.*

13. Vitrage selon l'une des revendications précédentes, *caractérisé en ce que chacun des revêtements comprend au moins une couche à base de nitre de silicium et/ou d'aluminium.*

14. Vitrage selon l'une des revendications précédentes, *caractérisé en ce qu'une fine couche d'un métal ou d'un sous-oxyde métallique est insérée entre chaque couche fonctionnelle et l'un au moins des revêtements qui l'entourent, notamment une couche sacrificielle à base de titane, niobium, nickel-chrome et de préférence d'épaisseur inférieure à 2 nm.*

15. Vitrage selon l'une des revendications précédentes, *caractérisé en ce que l'empilement comporte deux couches fonctionnelles à base d'argent entre trois revêtements, avec la (les) couche(s) absorbante(s) dans le visible insérée(s) dans le revêtement " intermédiaire " disposé entre les deux couches fonctionnelles et/ou dans le revêtement « supérieur » disposé au-dessus de la seconde couche fonctionnelle.*

16. Vitrage selon l'une des revendications précédentes, *caractérisé en ce que l'empilement est le suivant :*

30 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{ZnO/Ag/ZnO/Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$ ou $\text{NbN/Si}_3\text{N}_4/\text{ZnO/Ag/ZnO/Si}_3\text{N}_4$ ou
 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{ZnO/Ag/ZnO/Si}_3\text{N}_4/\text{ZnO/Ag/ZnO/TIN}$ ou $\text{NbN/Si}_3\text{N}_4$ ou
 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{ZnO/Ag/Ti/ZnO/ TiN / Si}_3\text{N}_4/ \text{ZnO/Ag/Ti/ZnO/ TiN /Si}_3\text{N}_4$

avec éventuellement de fines couches de métal partiellement ou totalement oxydées disposées sur l'une des faces au moins de chacune des couches

d'argent.

17. Vitrage selon l'une des revendications précédentes, *caractérisé en ce qu'il est sous forme de vitrage feuilleté, de vitrage asymétrique ou d'un vitrage multiple du type double vitrage.*

5 18.- Vitrage selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la(les) couche(s) absorbante(s) a (ont) une absorption lumineuse intrinsèque d'au moins 3%, notamment comprise entre 4 et 15% ou entre 6 et 12%.

10 19. Double-vitrage selon l'une des revendications précédentes, *caractérisé en ce que l'empilement comprend deux couches fonctionnelles à base d'argent, avec une transmission lumineuse T_L d'au plus 65%, notamment comprise entre 40 et 65%, une réflexion lumineuse extérieure R_L inférieure ou égale à 20%, notamment d'au plus 17%, et des valeurs de a^* et b^* en réflexion lumineuse extérieure inférieures ou égales à 1, de préférence négatives.*

15 20. Vitrage selon l'une des revendications précédentes, *caractérisé en ce que la (les) couche(s) absorbante(s) dans le visible et/ou l'empilement de couches dans son ensemble n'évolue(nt) pas ou peu optiquement en cas de traitement thermique du type recuit, bombage, trempe.*

20 21. Vitrage selon l'une des revendications précédentes, *caractérisé en ce qu'il est également muni d'au moins un autre revêtement de fonctionnalité différente, notamment un revêtement anti-salissures, un revêtement hydrophobe, un revêtement hydrophile, un revêtement antireflets.*

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR 01/03955A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C03C17/36

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C03C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FR 2 766 174 A (SAINT GOBAIN VITRAGE) 22 January 1999 (1999-01-22) claims 1-8 ----	1, 2, 4-6, 14, 17-21
X	FR 2 708 262 A (GLAVERBEL) 3 February 1995 (1995-02-03) cited in the application example C ----	1, 2, 4-6, 14, 17-21
A	EP 0 722 913 A (GUARDIAN INDUSTRIES) 24 July 1996 (1996-07-24) the whole document ----	1-21
A	WO 95 29883 A (CARDINAL IG CO) 9 November 1995 (1995-11-09) page 6, line 5 - line 22; figure 2 -----	1-21

 Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 March 2002

Date of mailing of the international search report

28/03/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL-2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Reedijk, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 01/03955

Patent document cited in search report	Publication date		Patent family member(s)	Publication date
FR 2766174	A 22-01-1999	FR CZ EP WO JP PL	2766174 A1 9901009 A3 0937013 A1 9905072 A1 2001500813 T 332285 A1	22-01-1999 17-11-1999 25-08-1999 04-02-1999 23-01-2001 30-08-1999
FR 2708262	A 03-02-1995	BE CH DE FR GB IT LU NL	1008858 A5 687924 A5 4422830 A1 2708262 A1 2279365 A , B 1266023 B1 88503 A1 9401030 A	06-08-1996 27-03-1997 12-01-1995 03-02-1995 04-01-1995 16-12-1996 01-02-1995 16-01-1995
EP 0722913	A 24-07-1996	US AT CA CN CZ DE DE DK EP ES HU JP JP NO PL SI SK	5557462 A 168975 T 2167444 A1 1134921 A 9600132 A3 69600460 D1 69600460 T2 722913 T3 0722913 A1 2120789 T3 9600088 A2 2878174 B2 8239245 A 960193 A 312346 A1 722913 T1 6296 A3	17-09-1996 15-08-1998 18-07-1996 06-11-1996 11-09-1996 03-09-1998 03-12-1998 03-05-1999 24-07-1996 01-11-1998 30-06-1997 05-04-1999 17-09-1996 18-07-1996 22-07-1996 31-12-1998 06-08-1997
WO 9529883	A 09-11-1995	AT CA DE DE DK EP ES JP JP WO US	169288 T 2189430 A1 69503896 D1 69503896 T2 758306 T3 0758306 A1 2122595 T3 10503745 T 2001089197 A 9529883 A1 5834103 A	15-08-1998 09-11-1995 10-09-1998 10-12-1998 10-05-1999 19-02-1997 16-12-1998 07-04-1998 03-04-2001 09-11-1995 10-11-1998

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No
PCT/FR 01/03955

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C03C17/36

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 7 C03C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	FR 2 766 174 A (SAINT GOBAIN VITRAGE) 22 janvier 1999 (1999-01-22) revendications 1-8 ----	1, 2, 4-6, 14, 17-21
X	FR 2 708 262 A (GLAVERBEL) 3 février 1995 (1995-02-03) cité dans 1a demande exemple C ----	1, 2, 4-6, 14, 17-21
A	EP 0 722 913 A (GUARDIAN INDUSTRIES) 24 juillet 1996 (1996-07-24) 1e document en entier ----	1-21
A	WO 95 29883 A (CARDINAL IG CO) 9 novembre 1995 (1995-11-09) page 6, ligne 5 - ligne 22; figure 2 ----	1-21

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *&* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

21 mars 2002

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

28/03/2002

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Reedijk, A

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs à les membres de familles de brevets

Dem: Internationale No

PC17FR 01/03955

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication		Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2766174	A 22-01-1999	FR CZ EP WO JP PL	2766174 A1 9901009 A3 0937013 A1 9905072 A1 2001500813 T 332285 A1	22-01-1999 17-11-1999 25-08-1999 04-02-1999 23-01-2001 30-08-1999
FR 2708262	A 03-02-1995	BE CH DE FR GB IT LU NL	1008858 A5 687924 A5 4422830 A1 2708262 A1 2279365 A , B 1266023 B1 88503 A1 9401030 A	06-08-1996 27-03-1997 12-01-1995 03-02-1995 04-01-1995 16-12-1996 01-02-1995 16-01-1995
EP 0722913	A 24-07-1996	US AT CA CN CZ DE DE DK EP ES HU JP JP NO PL SI SK	5557462 A 168975 T 2167444 A1 1134921 A 9600132 A3 69600460 D1 69600460 T2 722913 T3 0722913 A1 2120789 T3 9600088 A2 2878174 B2 8239245 A 960193 A 312346 A1 722913 T1 6296 A3	17-09-1996 15-08-1998 18-07-1996 06-11-1996 11-09-1996 03-09-1998 03-12-1998 03-05-1999 24-07-1996 01-11-1998 30-06-1997 05-04-1999 17-09-1996 18-07-1996 22-07-1996 31-12-1998 06-08-1997
WO 9529883	A 09-11-1995	AT CA DE DE DK EP ES JP JP WO US	169288 T 2189430 A1 69503896 D1 69503896 T2 758306 T3 0758306 A1 2122595 T3 10503745 T 2001089197 A 9529883 A1 5834103 A	15-08-1998 09-11-1995 10-09-1998 10-12-1998 10-05-1999 19-02-1997 16-12-1998 07-04-1998 03-04-2001 09-11-1995 10-11-1998